

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-151046

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月27日

B 01 J	23/64	1 0 4	A	8017-4G
B 01 D	53/34	1 2 0	B	6953-4D
	53/36		F	8616-4D
B 01 J	23/68		A	8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 オゾン除去用触媒

⑯ 特 願 平1-287978

⑰ 出 願 平1(1989)11月7日

⑱ 発 明 者 榊 原 吉 延 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キヤタラー工業株式会  
社内

⑲ 発 明 者 佐 藤 真 康 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キヤタラー工業株式会  
社内

⑳ 出 願 人 キヤタラー工業株式会 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

オゾン除去用触媒

2. 特許請求の範囲

MnO<sub>2</sub>の粒状成形品にPd及び/又はAgを担持し、Pdを0.0001重量%乃至10重量%及び/又はAgを0.0005重量%乃至50重量%担持したオゾン除去用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はオゾン排ガスを浄化するためのオゾン除去用触媒に関する。

〔従来の技術〕

オゾンの強力な酸化作用を利用した各方面での実用プラントが最近広く行われている。これらのプラントより排出されるオゾン排ガスの処理用として多くの触媒が提案されている。例えば、特開昭63-267440号(TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>担体にB・MnO<sub>2</sub>を担持させたもの)、特開昭62-176541号(TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ある

いはTiO<sub>2</sub>・ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>担体に活性炭を担持させたもの)、特開昭62-132546号(TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>担体にMn、Fe、Co、Ni、Ag、Pt、Pd、Rhの1つ以上を担持させたもの)などがあり、代表的な触媒種としてTiO<sub>2</sub>、Mn、貴金属、活性炭等があげられる。〔発明が解決しようとする課題〕

前記触媒種の特徴及び問題点として、以下の点があげられる。

1) TiO<sub>2</sub>

① 活性なTiO<sub>2</sub>としてはアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>があるが、この合成は硫酸チタニル等の結晶からスタートするため複雑な工程が必要となる。

② TiO<sub>2</sub>含有量を触媒に対して20乃至30%以上加えないと効果が出ないが、TiO<sub>2</sub>自体高価なものであるためコストアップになる。

2) Mn

MnO<sub>2</sub>等の酸化物はオゾン分解性能がすぐれるため各方面で検討されているが

①高性能な $MnO_2$ を得るためには、 $Mn^{2+}$ 塩を $MnO_4^{2-}$ で酸化して $MnO_2$ を得たり、 $Mn(OH)_2$ の沈殿を焼成するなどして得るが、反応コントロールが難しくバラツキを生じ易い。従って安定して高活性 $MnO_2$ が得にくい。

② $MnO_2$ 自体の触媒性能としては、貴金属等に比べ初期活性が低く、触媒使用条件としては低SV（空間速度）での使用かオゾン排ガスを50℃以上に加温して使用する場合が多い。

③耐久性の面では、 $MnO_2$ は他の触媒種に比べ劣化度合が低く、すぐれた一面をもっている。

3) 貴金属

①触媒性能としては、 $TiO_2$ 、 $Mn$ 等に比べて極めて高いものをもっているが、貴金属ゆえ高価であり多量に使用することはできない。

②低濃度での使用では、初期性能はすぐれるが一定時間の後に急激な劣化が起これ、触媒の使命である半永久的な使用という面で問題がある。

#### 4) 活性炭

①オゾンを確実に除去するものとして従来より

あれば粉砕し200ミクロン以下できれば100ミクロン以下の粉末とする。

これに適当なバインダーを加え混練成形乾燥して $MnO_2$ の粒状成形品を得る。バインダーの種類は無機系のもの及び有機系のものではテフロン系のものが適当であり、添加する量は成形可能でかつ成形品の硬度が使用に耐えるものであれば限定されない。成形品の形状は3~5mmの大きさが適当である。これは使用上の圧損等の制約事項により適当に選択する必要がある。

Ag、Pdの担持方法はAg又はPdの水溶性塩を水に溶解した液を吸着で担持する方法、あるいは $MnO_2$ の吸着性を利用して担持する方法などが可能である。

担持量としてはPdの場合極微量でも効果が大きく表れるが0.001重量%以上が耐久性も含め合わせ考えて必要である。これ未満であると短時間での性能劣化が著しい。また性能は10%近くまで向上傾向がありこれを越えると効果が薄れるので、担持量の上限としては10重量%という

広範囲に使用されてきたがオゾンとの反応メカニズムがカーボンとの反応によるため、劣化が著しくまた高濃度オゾンとの反応では発熱が大きく着火の可能性もあって、現状では使用されない方向にある。

本発明は上記従来の活性触媒種の合成あるいは使用上の問題点を解決すべくなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決するため、本発明のオゾン除去用触媒は $MnO_2$ の粒状成形品にPd及び/又はAgを担持し、Pdを0.0001重量%乃至10重量%及び/又はAgを0.0005重量%乃至50重量%担持する事を特徴とする。

ここで使用する $MnO_2$ は市販の $MnO_2$ で良い。市販の $MnO_2$ は電解法によるものや $Mn^{2+}$ 塩の $MnO_4^{2-}$ による酸化法で得られるもの等があるが性状には限定されない。特にあげるとすればX線回折による同定で無定形又は $\gamma$ - $MnO_2$ が良い。

これらの $MnO_2$ は粒状成形するために必要で

ことができる。

Agの場合はPdに比べやや多量に担持する必要がある同等の性能を得るにはPdの5倍量が基準となる。

〔作用〕

本発明において、 $MnO_2$ の粒状成形品にPd及び/又はAgを担持し、Pdを0.0001重量%乃至10重量%及び/又はAgを0.0005重量%乃至50重量%担持したため、両者の特性が十分に相乗され、 $MnO_2$ の成形品で得られるオゾン分解性能より著るしく良好な性能が得られる。

〔実施例〕

実施例1

$MnO_2$ ：粉末（東洋ソーダ株式会社製：電解 $MnO_2$ ：フェライト用FM）2000gに水200g及びテフロン系バインダー（旭化成株式会社製：フルオン）100gを加え、混練機にて30分間十分混練した。

ディスクペレッター（不二パウダル製）でダイ

ス径5φmm、長さ7mmになる様にカッターを設定し、これに混練物を少しずつ加えて成形した。

成形物を100℃で乾燥しMnO<sub>2</sub>成形粒5φmm×7Lmmのペレット品Xを得た。

MnO<sub>2</sub>ペレット100gにつき下記のPd量に対応する量の市販の硝酸パラジウム塩を水に溶解して20ccとした液を、上記のMnO<sub>2</sub>ペレットにムラなく吸水させ、さらに200℃で1時間乾燥しPd-MnO<sub>2</sub>触媒A~Gを得た。各触媒のPd担持量は下記のようにになった。

触媒	A	B	C	D	E	F	G
Pd量(g)	0.0005	0.001	0.005	0.05	0.5	1.0	2.0
Pd担持量(重量%)	0.0005	0.001	0.005	0.05	0.5	1.0	2.0

#### 実施例2

市販の硫酸マンガンを結晶5kgを水50ℓに溶解したものに、KMnO<sub>4</sub>3kgを水50ℓに溶解したものを加えてMnO<sub>2</sub>沈殿を生成させて濾過し、

#### 実施例3

実施例1と同様のMnO<sub>2</sub>ペレット100gに下記の量のPdを担持した後それぞれ下記の量のAgを担持してPd-Ag-MnO<sub>2</sub>触媒P、Q、Rを得た。

触媒	P	Q	R
Pd量(g)	0.01	0.1	1.0
Pd担持量(重量%)	0.01	0.1	1.0
Ag量(g)	2.0	1.0	0.1
Ag担持量(重量%)	2.0	1.0	0.1

#### 比較例1

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体(3φmm)100g(185cc)に、Pd量として2gの実施例1と同様の硝酸パラジウムを水50ccに溶解した液を吸水させ、さらに乾燥後500℃で焼成して触媒Sを得た。

#### 比較例2

比較例1と同様にしてAgをγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

得られたケーキをはぐしてK成分およびSO<sub>2</sub>成分を洗い流したのちMnO<sub>2</sub>を100℃で乾燥し、ハンマーミルで粉砕してMnO<sub>2</sub>粉末を得た。このMnO<sub>2</sub>粉末の平均粒径は15μ、最大粒径は55μであった。このMnO<sub>2</sub>粉末2kgにシリカ系のバインダー(日産化学株式会社製:スノーラックスO)200g及び水300gを加えてニーダーで混練し実施例1と同様にして5φmm×7Lmmのペレット成形品Yを得た。

この成形品100gに対し下記のAg量に対応する量のAgNO<sub>3</sub>を水100ccに溶解した液の中に、MnO<sub>2</sub>成形品を加え100℃で蒸発乾燥させながらAgを担持しAg-MnO<sub>2</sub>触媒H~Nを得た。

触媒	H	I	J	K	L	M	N
Ag量(g)	0.002	0.005	0.01	0.1	1.0	5	10
Ag担持量(重量%)	0.002	0.005	0.01	0.1	1.0	5	10

100gに5g担持して触媒Tを得た。

#### 比較例3

実施例1の5φmm×7LmmのMnO<sub>2</sub>ペレット品を触媒Xとする。

#### 比較例4

実施例2の硫酸マンガンを溶液にKMnO<sub>4</sub>溶液を加えて生成させたMnO<sub>2</sub>を成形した5φmm×7Lmmのペレット品を触媒Yとする。

以上のように調製した触媒A乃至TおよびX、Yをオゾンガス2000ppm/Air、SV(空間速度)10,000Hr<sup>-1</sup>、温度25℃、RH(相対湿度)100%、LV(線速度)0.1m/sec、触媒容量20ccの条件下で耐久浄化試験を行い結果を第1表、第1図および第2図に示す。

第 1 表

触媒記号	触 媒	P d 担持量 重量%	A g 担持量 重量%	オゾン浄化性能%	
				初期	100時間後
比較例3	X 市販電解法MnO <sub>2</sub> 成形品	0	—	65	28
実施例1	A X + P d	0.0005	—	72	31
"	B "	0.001	—	78	55
"	C "	0.05	—	88	68
"	D "	0.1	—	92	75
"	E "	0.5	—	94	82
"	F "	1.0	—	96	85
"	G "	2.0	—	96	86
比較例4	Y 酸化法MnO <sub>2</sub> 粉の成形品	—	0	78	29
実施例2	H Y + A g	—	0.002	82	32
"	I "	—	0.0	85	56
"	J "	—	0.0	88	67
"	K "	—	0.1	91	74
"	L "	—	1.0	94	81
"	M "	—	5.0	96	83
"	N "	—	10.0	96	83
実施例3	P X + P d + A g	0.01	2.0	95	85
"	Q "	0.1	1.0	96	88
"	R "	1.0	0.1	96	89
比較例1	S γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P d	2.0	—	99	11
比較例2	T γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + A g	—	5.0	98	8

これらの結果より、比較例1及び比較例2のようにMnO<sub>2</sub>を担体として用いない場合は100時間後のオゾン除去性能は低い値を示し、耐久性能が劣ることが分かる。また比較例3及び比較例4に示すようにMnO<sub>2</sub>単体の場合は、電解法のものであっても、酸化法のものであっても同じように低い性能を示している。

これに対して本発明の触媒A～N及びP～Rに示すように、MnO<sub>2</sub>にPd及び／又はAgを担持することで、MnO<sub>2</sub>単体よりも初期性能も耐久性能も向上していることが分かる。

#### 〔発明の効果〕

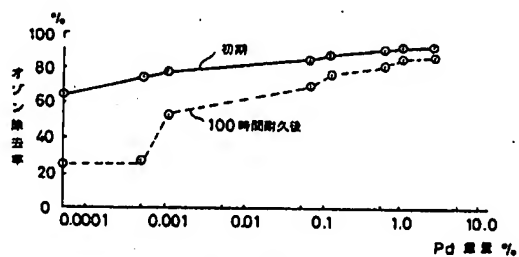
以上から明らかなように、MnO<sub>2</sub>のみでもオゾン除去性能は示すがPd及び／又はAgのすぐれた触媒性能を組み合わせる事で相乗した効果が得られ、初期性能、耐久性能のいずれにもすぐれ、それぞれ単独では得られないすぐれた性能が本発明の触媒においては得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

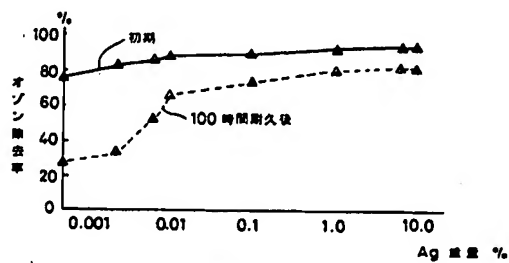
第1図はMnO<sub>2</sub>粉末に担持するPdの量を変

化させたときの100時間耐久後のオゾン除去率を示す図および第2図はMnO<sub>2</sub>粉末に担持するAgの量を変化させたときの100時間耐久後のオゾン除去率を示す図である。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦



第 1 図



第 2 図